

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED
OCT 27 2000
GROUP 1738

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月18日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第173431号

出願人

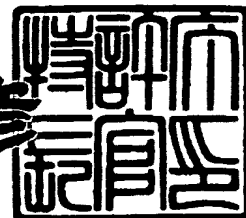
Applicant (s):

株式会社フロンテック

2000年 6月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3043649

【書類名】 特許願

【整理番号】 J78629A1

【提出日】 平成11年 6月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/302

【発明の名称】 エッチング剤及びこれを用いた電子機器用基板の製造方法と電子機器

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区明通三丁目 3 1 番地 株式会社フロンテック内

 【氏名】 関 斎

【特許出願人】

 【識別番号】 395003523

 【氏名又は名称】 株式会社フロンテック

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108578

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100089037

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

 【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106493

【弁理士】

【氏名又は名称】 松富 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 11-173431

【包括委任状番号】 9722334

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エッチング剤及びこれを用いた電子機器用基板の製造方法と電子機器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなることを特徴とする銅のエッチング剤。

【請求項 2】 前記水溶液は酢酸を含有することを特徴とする請求項 1 記載の銅のエッチング剤。

【請求項 3】 前記ペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度が 0.08 乃至 2.0 mol/l であることを特徴とする請求項 1 記載の銅のエッチング剤。

【請求項 4】 ペルオキソー硫酸一水素カリウムとフッ酸とを含有する水溶液からなることを特徴とするチタン膜と銅膜との積層膜のエッチング剤。

【請求項 5】 ペルオキソー硫酸一水素カリウムとリン酸と硝酸とを含有する水溶液からなることを特徴とするモリブデン膜と銅膜との積層膜のエッチング剤。

【請求項 6】 ペルオキソー硫酸一水素カリウムと塩酸とを含有する水溶液からなることを特徴とするクロム膜と銅膜との積層膜のエッチング剤。

【請求項 7】 基体上に銅膜を成膜し、該銅膜の表面に所定パターンのマスクを形成し、請求項 1 記載のエッチング剤を用いて前記銅膜をエッチングして前記所定パターンの銅配線を形成することを特徴とする電子機器用基板の製造方法。

【請求項 8】 基体上にチタン膜又はチタン合金膜と銅膜とを順次成膜した積層膜の表面に所定パターンのマスクを形成し、請求項 4 記載のエッチング剤を用いて前記チタン膜又はチタン合金膜と銅膜との積層膜をエッチングして前記所定パターンの積層配線を形成することを特徴とする電子機器用基板の製造方法。

【請求項 9】 前記請求項 7 又は 8 記載の電子機器用基板の製造方法により製造した基板を有することを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低抵抗の銅を用いた配線を作製するためのエッチング剤およびこれを用いた電子機器用基板の製造方法と電子機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の一種として薄膜トランジスタ型液晶表示装置を挙げることができる。

図9は、一般的な薄膜トランジスタ型液晶表示装置の薄膜トランジスタ部を示す概略図である。

この薄膜トランジスタ82は、基板83上にAl又はAl合金などの導電材料からなるゲート電極84が設けられ、このゲート電極84を覆うようにゲート絶縁膜85が設けられている。ゲート電極84上方のゲート絶縁膜85上にアモルファスシリコン（以下、a-Siと略記する）からなる半導体能動膜86が設けられ、リン等のn型不純物を含むアモルファスシリコン（以下、n⁺型a-Siと略記する）からなるオーミックコンタクト層87を介して半導体能動膜86上からゲート絶縁膜85上にわたってAl又はAl合金などの導電材料からなるソース電極88およびドレイン電極89が設けられている。そして、これらソース電極88、ドレイン電極89、ゲート電極84等で構成される薄膜トランジスタ82を覆うパッシベーション膜90が設けられ、ドレイン電極89上のパッシベーション膜90にコンタクトホール91が設けられている。さらにこのコンタクトホール91を通じてドレイン電極89と電氣的に接続されるインジウム酸化錫（以下、ITOと略記する）等の透明電極層からなる画素電極92が設けられている。

【0003】

また、図9左側の部分は表示領域外に位置するゲート配線端部のゲート端子パッド部93の断面構造を示している。基板83上のAl又はAl合金などのゲート配線材料からなる下部パッド層94上にゲート絶縁膜85およびパッシベーション膜90を貫通するコンタクトホール95が設けられ、このコンタクトホール95を通じて下部パッド層94と電氣的に接続される透明電極層からなる上部パ

ッド層 96 が設けられている。尚、ソース配線端部においても類似の構造となっている。

【0004】

近年、液晶表示装置の高速化等に伴い、ゲート電極、ゲート配線、ソール電極、ドレイン電極、ソース配線、ドレイン配線などの電極や配線の抵抗による信号伝達の遅延の問題が顕在化されており、このような問題を解決するために配線材料として Al または Al 合金より低抵抗の銅の使用が検討されている。なお、ここでは、ゲート電極等の電極を構成する材料も配線材料という。

銅配線は、Al または Al 合金から配線を構成する場合と同様に通常のスパッタ法により Cu 膜を形成後、この Cu 膜の表面にフォトリソグラフィーにより所定のパターンのマスクパターンを形成した後、エッチング剤を用いて上記 Cu 膜にエッチングを施し、配線形成位置以外の場所の Cu 膜を除去することにより形成できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、Cu のエッチング剤としては、PAN 系（リン酸-酢酸-硝酸系）エッチング剤、過硫酸アンモニウム、酢酸-過酸化水素水系のエッチング剤が知られており、微細加工用エッチング剤として多用されている。

しかしながら図 10 の A に示すような基板 83 a 上に成膜した配線形成用の Cu 膜の表面にマスクパターン 84 b を形成したものを、上記の過硫酸アンモニウムあるいは PAN 系のエッチング剤に静止状態で浸漬し、エッチングを施すと、図 10 の B に示すようにマスクパターン 84 b の周辺の Cu 膜 84 a だけが異常に速くエッチングされてしまい、Cu 膜 84 a の側面の中央部分のエッチング量が他の部分のエッチング量よりも増加し、図 10 の C に示すように得られる配線 84 c の線幅がマスクパターン 84 b の幅より狭くなってしまうというパターン細り現象が生じるという問題があった。

また、エッチング剤として酢酸-過酸化水素水系や過硫酸アンモニウムを用いた場合、エッチングレートの経時変化が激しいため、Cu 膜の浸漬時間のコントロールが難しく、所望の線幅の Cu 配線を得るのが困難であった。なお、酢酸-

過酸化水素水系を用いる場合は、上記のようなパターン細り現象は生じない。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、低抵抗のCu膜を配線材料として用いる場合に、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化が少なく、Cu膜の側面のエッチング量（サイドエッチング量）にバラツキが生じることに起因するパターン細り現象が生じるのを防止できるエッチング剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなることを特徴とする銅のエッチング剤を上記課題の解決手段とした。

かかる構成のエッチング剤によれば、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化がなく、Cu膜のサイドエッチング量が均一であるので、所望の線幅の銅配線を容易に得ることができる。

上記銅のエッチング剤は、酢酸を含有していてもよい。かかるエッチング剤によれば、エッチングレートの経時変化がなく、Cu膜のサイドエッチング量を均一にできるうえ銅膜へのぬれ性も向上するので、微細な銅配線を形成する場合でも、寸法精度が優れた銅配線を形成できる。

【0008】

上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度は、0.08乃至2.0mol/lであることが好ましく、より好ましくは0.1乃至1.0mol/lである。ペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度が0.08mol/l未満であると、マスクパターンの周辺の銅膜だけが異常に速くエッチングされてしまい、得られる銅配線の線幅がマスクパターンの幅より狭くなってしまう。ペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度が2.0mol/lを超えると、エッチングレートが速くなり過ぎて、得られる銅配線の線幅のコントロールが困難になってしまう。

【0009】

本発明のチタン膜と銅膜との積層膜のエッチング剤は、ペルオキソー硫酸一水素カリウムとフッ酸とを含有する水溶液からなることを特徴とする。かかるエッチング剤によれば、積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成するチタン膜又はチタン合金膜と銅膜の両方を一括エッチングできる。

本発明のモリブデン膜と銅膜との積層膜のエッチング剤は、ペルオキソー硫酸一水素カリウムとリン酸と硝酸とを含有する水溶液からなることを特徴とする。かかるエッチング剤によれば、積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成するモリブデン膜又はモリブデン合金膜と銅膜の両方を一括エッチングできる。

本発明のクロム膜と銅膜との積層膜のエッチング剤は、ペルオキソー硫酸一水素カリウムと塩酸とを含有する水溶液からなることを特徴とする。かかるエッチング剤によれば、積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成するクロム膜又はクロム合金膜と銅膜の両方を一括エッチングできる。

【 0 0 1 0 】

本発明の電子機器用基板の製造方法は、基体上に銅膜を成膜し、該銅膜の表面に所定パターンのマスクを形成し、上記のいずれかの構成の本発明の銅のエッチング剤を用いて上記銅膜をエッチングして上記所定パターンの銅配線を形成することを特徴とする。

かかる構成の電子機器用基板の製造方法によれば、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化が少なく、Cu膜の側面のエッチング量（サイドエッチング量）が均一で、所望の線幅の銅配線を形成できるので、歩留まりが良好であり、製造工程が簡略で、製造効率を向上できる。従って、かかる構成の本発明の電子機器用基板の製造方法によれば、歩留まりの向上によるコストが低い電子機器用基板を得ることができる。

【0011】

本発明の電子機器用基板の製造方法は、基体上にチタン膜又はチタン合金膜と銅膜とを順次成膜した積層膜の表面に所定パターンのマスクを形成し、上記の構成の本発明のチタン膜又はチタン合金膜と銅膜とのエッチング剤を用いて上記チタン膜と銅膜との積層膜をエッチングして上記所定パターンの積層配線を形成することを特徴とする。

かかる構成の電子機器用基板の製造方法によれば、上記積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができるうえ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成するチタン膜又はチタン合金膜と銅膜の両方を一括エッチングできるので、歩留まりが良好であり、製造工程を短縮できる。従って、かかる構成の本発明の電子機器用基板の製造方法によれば、歩留まりの向上と製造効率の向上によるコストが低い電子機器用基板を得ることができる。

【0012】

本発明の電子機器は、上記のいずれかの構成の電子機器用基板の製造方法により製造した基板を有することを特徴とする。

かかる構成の電子機器によれば、低抵抗配線として銅膜からなる銅配線あるいは銅膜を有する積層配線を用いた電子機器用基板が備えられているので、配線抵抗に起因する信号電圧低下や配線遅延が生じにくく、配線が長くなる大面積の表示や配線が細くなる高詳細な表示に最適な表示装置等を容易に実現できるという利点がある。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、図面により本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態例のみに限定されるものではない。

（第一実施形態）

図3は、本発明の電子機器用基板の製造方法を液晶表示装置に備えられる薄膜トランジスタ基板の製造方法（第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法）に適用して製造された薄膜トランジスタ基板の例を示す部分断面図である。

符号 a の部分は薄膜トランジスタ (TFT) 部、b の部分は TFT マトリクス外側に位置するソース配線の端子部、c の部分はゲート配線の端子部を示している。なおこれら 3 つの部分は、この薄膜トランジスタ基板 1 が備えられる実際の液晶表示装置においては離れた箇所であり、本来断面図を同時に示せるものではないが、図示の都合上、近接させて図示する。

【0014】

まず、薄膜トランジスタ部 a の部分について説明する。

薄膜トランジスタ部 a には、基板 (基体) 2 上に膜厚 500 乃至 1000 ㎎/cm² 程度の Ti 膜又は Ti 合金膜 3 と膜厚 1000 乃至 2000 ㎎/cm² 程度の Cu 膜 4 からなるゲート電極 5 が設けられている。その上にゲート絶縁膜 7 が設けられ、このゲート絶縁膜 7 上にアモルファスシリコン (a-Si) からなる半導体膜 8 が設けられ、さらにこの半導体膜 8 上に n⁺ 型 a-Si 層 9 が設けられ、その上にソース電極 12 およびドレイン電極 14 が設けられている。ソース電極 12、ドレイン電極 14 は、膜厚 500 乃至 1000 ㎎/cm² 程度の Ti 膜又は Ti 合金膜 10 と、膜厚 1000 乃至 2000 ㎎/cm² 程度の Cu 膜 11 と、膜厚 500 乃至 1000 ㎎/cm² 程度の Ti 膜又は Ti 合金膜 10 からなるものである。

【0015】

また、ソース電極 12 やドレイン電極 14 の上方にこれらを覆うパッシベーション膜 17 (絶縁膜) が形成され、このパッシベーション膜 17 に、Cu 膜 11 の上側に設けられた Ti 膜又は Ti 合金膜 10 に達するコンタクトホール 18 が形成されている。ここでのパッシベーション膜 17 の例としては、a (アモルファス) - SiN_x:H、a-SiN_x、a-SiO₂:H、SiO₂ 等を挙げることができる。

そして、コンタクトホール 18 の内壁面および底面に沿って画素電極となる ITO 層 19 が形成されている。このコンタクトホール 18 を通じてドレイン電極 14 と ITO 層 19 (画素電極) が電氣的に接続されている。

【0016】

次に、ソース配線の端子部 b に関しては、ゲート絶縁膜 7 上に Ti 膜又は Ti

合金膜 10 と Cu 膜 11 と Ti 膜又は Ti 合金膜 10 とからなる下部パッド層 16a が形成され、その上にはパッシベーション膜 17 が形成され、Al 膜又は Al 合金膜 11 の上側に設けられた Ti 膜又は Ti 合金膜 10 に達するコンタクトホール 20 が形成されている。

そして、コンタクトホール 20 の内壁面および底面に沿って ITO からなる上部パッド層 21 が形成されている。このコンタクトホール 20 を通じて下部パッド層 16a と上部パッド層 21 が電氣的に接続されている。

【0017】

次に、ゲート配線の端子部 c に関しては、基板 2 上に Ti 膜又は Ti 合金膜 3 と、Cu 膜 4 からなる下部パッド層 16b が形成され、その上にはゲート絶縁膜 7 が形成され、さらにこの上にパッシベーション膜 17 が形成され、Cu 膜 4 に達するコンタクトホール 22 が形成されている。そして、コンタクトホール 22 の内壁面および底面に沿って ITO からなる上部パッド層 23 が形成されている。このコンタクトホール 22 を通じて下部パッド層 16b と上部パッド層 23 が電氣的に接続されている。

【0018】

次に、本発明の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を図 1 乃至図 2 を用いて説明する。

図 1 乃至図 2 中、符号 a の部分は薄膜トランジスタ (TFET) 部、b の部分は TFET マトリクス外側に位置するソース配線の端子部、c の部分はゲート配線の端子部を示している。

まず、図 1 の A に示すように基板 2 上の全体にわたってスパッタ法を用いて Ti 膜又は Ti 合金膜 3 と、Cu 膜 4 とを順に成膜して積層膜を形成する。

ついで、薄膜トランジスタ部 a に関しては上記積層膜を構成する Cu 膜 4 上にフォトリソグラフィにより所定パターンのマスクパターン 27 を形成した後、ペルオキソー硫酸一水素カリウム (KHSO_5) とフッ酸とを含有する水溶液からなるエッチング剤を用いて上記積層膜に一括エッチングを施し、図 1 の B に示すような Ti 膜又は Ti 合金膜 3 と銅膜 4 とからなるゲート電極 5 を形成する。ここで用いたエッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度は、0.

0.8乃至2.0 mol/lであることが好ましい。また、上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムに対するフッ酸の濃度が0.05乃至2.0 mol/lの範囲内になるように調整されていることが、上記積層膜を構成する各金属膜を一回のエッチングにより略同一エッチングレートでエッチングできる点で好ましい。また、上記エッチング剤は、酢酸を含有していることが積層膜へのぬれ性を向上できる点で好ましく、上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムに対する酢酸の重量比が10乃至75 wt %の範囲内になるように調整されていることが好ましい。

【0019】

一方、ゲート配線の端子部cに関しては上記積層膜を構成するCu膜4上にフォトリソグラフィーにより所定パターンのマスクパターン28を形成した後、先に用いたものと同様のエッチング剤を用いて上記積層膜に一括エッチングを施して、図1のBに示すようなTi膜又はTi合金膜3とCu膜4とからなる下部パッド層16bを形成する。

このようにすると、上記積層膜を構成するCu膜4のサイドエッチング量を均一とすることができると、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記Ti膜又はTi合金膜3とCu膜4の両方を同時にエッチングできる。

【0020】

次に、基板2の上面全体にCVD法を用いてゲート絶縁膜7を形成する。ついで、薄膜トランジスタ部aに関しては、半導体層8、 n^+ 型a-Si層9を形成した後、図1のCに示すようにTFTのチャネル部となるゲート電極5の上方部分を残すように半導体層8、 n^+ 型a-Si層9をエッチングする。

そして、薄膜トランジスタ部a及びソース配線の端子部bに関しては、図1のDに示すように、Ti膜又はTi合金膜10と、Cu膜11と、Ti膜又はTi合金膜10を順に成膜して積層膜を形成する。

【0021】

次に、薄膜トランジスタ部aに関しては、TFTのチャネル部となるゲート電極5の上方の上記積層膜のTi膜又はTi合金膜10上にフォトリソグラフィーにより所定パターンのマスクパターン37を形成した後、先に用いたものと同様

のエッチング剤を用いて上記積層膜に一括エッチングを施して、図2のAに示すようなTi膜又はTi合金膜10とCu膜11とTi膜又はTi合金膜10とからなるソース電極12と、ドレイン電極14を形成する。

一方、ソース配線の端子部bに関しては上記積層膜のTi膜又はTi合金膜10上にフォトリソグラフィにより所定パターンのマスクパターン38を行った後、先の用いたものと同様のエッチング剤を用いて上記積層膜に一括エッチングを施して、図2のAに示すようなTi膜又はTi合金膜10とCu膜11とTi膜又はTi合金膜10とからなる下部パッド層16aを形成する。

このようにすると、上記積層膜を構成するCu膜10のサイドエッチング量を均一とすることができるうえ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記Cu膜11とこれの上下のTi膜又はTi合金膜10を同時にエッチングできる。

その後、 n^+ 型a-Si層9を乾式法あるいは乾式法と湿式法との併用によりエッチングしてチャネル24を形成する。

【0022】

次に、薄膜トランジスタ部a、ソース配線の端子部b及びゲート配線の端子部cに関しては、Ti膜又はTi合金膜3、10上にパッシベーション膜17を形成する。

ついで、薄膜トランジスタ部aに関しては、図2のBに示すように、パッシベーション膜17を乾式法あるいは乾式法と湿式法との併用によりエッチングしてコンタクトホール18を形成した後、ITO層を全面に形成した後、パターニングすることにより、図3に示すように、コンタクトホール18の底面および内壁面、パッシベーション膜17の上面にかけてITO層19を形成する。

一方、ソース配線の端子部b、ゲート配線の端子部cについても同様にパッシベーション膜17を乾式法あるいは乾式法と湿式法との併用によりエッチングしてコンタクトホール20、22を形成（ただし、ゲート配線端子部cではパッシベーション膜17の他、さらにゲート絶縁膜7もエッチングしてコンタクトホール22を形成する）した後、ITO層を全面に形成した後、パターニングすることにより、図3に示すように、コンタクトホール20、22の底面および内壁面

、パッシベーション膜 1 7 の上面にかけて上部パッド層 2 1、2 3 を形成する。

このような手順で、図 3 に示すような薄膜トランジスタ基板 1 を製造することができる。

【 0 0 2 3 】

第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法においては、T i 膜又は T i 合金膜 3 と C u 膜 4 とを順に成膜した積層膜や、C u 膜 1 1 の上下に T i 膜又は T i 合金膜 1 0 を成膜した積層膜をエッチングして所定パターンのゲート電極 5、ソース電極 1 2、ドレイン電極 1 4、下部パッド層 1 6 a、1 6 b を形成する際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウム (KHSO_5) とフッ酸とを含有する水溶液からなるものを用いることにより、上記積層膜を構成する銅膜 4、1 1 のサイドエッチング量を均一とすることができるうえ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成する T i 膜又は T i 合金膜 3 と銅膜 4 の両方を一括エッチングでき、また、上記積層膜が三層構造である場合は、C u 膜 1 1 とこれの上下の T i 膜又は T i 合金膜 1 0 を同時にエッチングできるので、歩留まりが良好であり、製造工程を短縮できる。従って、かかる構成の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法によれば、歩留まりの向上と製造効率の向上によるコストが低い薄膜トランジスタ基板を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

また、銅膜の下層に T i 膜あるいは T i 合金膜を設けた積層膜を用いるので、上記積層膜の下側の隣接膜から元素が拡散してきても上記 T i 膜あるいは T i 合金膜により積層膜への元素の拡散が阻害されるので、隣接膜からの元素の拡散に起因する配線抵抗の上昇を防止でき、例えば、上記基板 2 がガラス基板である場合に、上記ゲート電極 5 や下部パッド層 1 6 b 形成用の銅膜 4 にガラス基板中の S i が入りこむことを防止できるので、上記銅膜 4 に S i が入り込むことに起因する配線抵抗の上昇を防止できる。

【 0 0 2 5 】

また、銅膜 1 1 の上層に T i 膜又は T i 合金膜 1 0 を設けた積層膜を用いるので、空気中の水分や酸素に対する耐酸化性ならびにレジスト剥離液などに対する

耐食性を向上できるので、ソース電極 12、ドレイン電極 14、下部パッド層 16a が損傷を受けにくく、これら電極 12、14 や下部パッド層 16a が下地から剥離するのを防止できるうえ断線不良の発生を防止できる。さらにまた、上記 Ti 膜又は Ti 合金膜 10 により銅膜 11 の Cu 原子が隣接膜に拡散するのを阻害できるので、銅膜 11 からの Cu 原子の拡散に起因する絶縁耐圧不良も防止できるうえ、半導体能動膜の特性の劣化を防止できる。また、積層膜の上側の隣接膜から元素が拡散してきても Ti 膜又は Ti 合金膜 10 により電極 12、14 や下部パッド層 16a への元素の拡散が阻害されるので、隣接膜からの元素の拡散に起因する配線抵抗の上昇を防止できる。

【0026】

なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、例えば Cu 膜、Ti 膜又は Ti 合金膜、パッシベーション膜等の膜厚や、形状等について、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

また、上記の実施の形態においては、ゲート電極 5、下部パッド層 16b を Ti 膜又は Ti 合金膜 3 と Cu 膜 4 との積層膜を一括エッチングして形成する場合について説明したが、Cu 膜の上下に Ti 膜又は Ti 合金膜を形成した三層構造の積層膜を一括エッチングして形成してもよい。

また、ソース電極 12、ドレイン電極 14、下部パッド層 16a を Cu 膜 11 の上下に Ti 膜又は Ti 合金膜 10 を形成した三層構造の積層膜を一括エッチングして形成する場合について説明したが、Ti 膜又は Ti 合金膜上に Cu 膜を成膜した二層構造の積層膜を一括エッチングして形成してもよい。

また、上記の実施の形態においては、上記積層膜のエッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムとフッ酸とを含有する水溶液からなるものを用いる場合について説明したが、ペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなるエッチング剤を用いて上記積層膜をエッチングすると、Cu 膜のみをエッチングする選択エッチングを施すことができ、その場合、Cu 膜のエッチング前あるいはエッチング後に Ti 膜または Ti 合金膜用のエッチング剤を用いてエッチング処理を施してもよい。

【0027】

(第二実施形態)

次に、本発明の第二実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を説明する。

第二実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法が、上述の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法と異なるところは、ゲート電極5や下部パッド層16b形成用の積層膜としてMo膜又はMo合金膜とCu膜との積層膜を形成し、また、ソース電極12やドレイン電極14や下部パッド層16a形成用の積層膜としてCu膜の上下にMo膜又はMo合金膜を設けた積層膜を形成し、これら積層膜のエッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムとリン酸と硝酸とを含有する水溶液からなるものを用いる点である。

また、上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムに対するリン酸の濃度が0.8乃至8mol/lの範囲内、また、ペルオキソー硫酸一水素カリウムに対する硝酸の濃度が0.1乃至1.0mol/lの範囲内になるように調整されていることが、上記積層膜を構成する各金属膜を一回のエッチングにより略同一エッチングレートでエッチングできる点で好ましい。

【0028】

第二実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法においては、Mo膜又はMo合金膜とCu膜とを順に成膜した積層膜や、Cu膜の上下にMo膜又はMo合金膜を成膜した積層膜をエッチングして所定パターンのゲート電極5、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16a、16bを形成する際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムとリン酸と硝酸とを含有する水溶液からなるものを用いることにより、各積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができるうえ、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法で上記積層膜を構成するMo膜又はMo合金膜と銅膜の両方を一括エッチングでき、また、上記積層膜が三層構造である場合は、Mo膜とこれの上下のMo膜又はMo合金膜を同時にエッチングできるので、歩留まりが良好であり、製造工程を短縮できる。

【0029】

(第三実施形態)

次に、本発明の第三実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を説明する。

第三実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法が、上述の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法と異なるところは、ゲート電極5や下部パッド層16b形成用の積層膜としてCr膜又はCr合金膜とCu膜との積層膜を形成し、また、ソース電極12やドレイン電極14や下部パッド層16a形成用の積層膜としてCr膜又はCr合金膜とCu膜との積層膜を形成し、これら積層膜のエッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムと塩酸とを含有する水溶液からなるものを用いる点である。

また、上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムに対する塩酸の濃度が4乃至11mol/lの範囲内になるように調整されていることが、上記積層膜を構成する各金属膜を一回のエッチングにより略同一エッチングレートでエッチングできる点で好ましい。このエッチング剤は、上記積層膜をエッチングする際に、上記積層膜が形成された基板2を該エッチング剤中に浸漬すると、マスクパターンによってマスクされていない領域において上記積層膜を構成するCu膜がペルオキソー硫酸一水素カリウムにより効果的にエッチングでき、また、上記Cu膜のCuと上記塩酸が反応し、それによって気泡を生じながらCu膜の下層のCr又はCr合金膜が効果的にエッチングできる。

【0030】

第三実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法においては、Cr膜又はCr合金膜とCu膜とを順に成膜した積層膜をエッチングして所定パターンのゲート電極5、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16a、16bを形成する際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムと塩酸とを含有する水溶液からなるものを用いることにより、各積層膜を構成する銅膜のサイドエッチング量を均一とすることができるうえ、浸漬法という簡易なケミカルエッチング方法で上記積層膜を構成するCr膜又はCr合金膜と銅膜の両方を一括エッチングできるので、歩留まりが良好であり、製造工程を短縮できる。

なお、上記の第一乃至第三の実施形態では、Ti膜又はTi合金膜とCu膜との積層膜、Mo膜又はMo合金膜とCu膜との積層膜、Cr膜又はCr合金膜とCu膜との積層膜をエッチングする場合について説明したが、W膜又はW合金膜

とCu膜の積層膜、Ta膜又はTa₂N等のTa合金膜とCu膜との積層膜、TiN膜とCu膜との積層膜、TiO_x膜とCu膜との積層膜などをエッチングする際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液を用いれば、Cu膜を選択的にエッチングでき、また、Mo膜とCu膜との積層膜をエッチングする際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液を用いれば、Mo膜のエッチングレートはCu膜のエッチングレートよりも小さいが、Mo膜とCu膜の両方をエッチングできる。

【0031】

(第四実施形態)

次に、本発明の第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を説明する。

図4は、本発明の第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法により製造された薄膜トランジスタ基板の例を示す部分断面図である。この薄膜トランジスタ基板1aが、図3に示した薄膜トランジスタ基板1と異なるところは、ゲート電極5、下部パッド層16bがCu膜4から構成されており、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16aもCu膜11から構成されている点である。

第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法が、上述の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法と異なるところは、ゲート電極5、下部パッド層16b形成用の膜としてCu膜4を形成し、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16a形成用の膜としてCu膜11を形成し、これらCu膜4、11のエッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなるものを用いる点である。

ここで用いるエッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムの濃度は、0.08乃至2.0mol/lであることが好ましい。また、上記エッチング剤は、酢酸を含有していることがCu膜へのぬれ性を向上できる点で好ましく、上記エッチング剤中のペルオキソー硫酸一水素カリウムに対する酢酸の重量比が10乃至75wt%の範囲内になるように調整されていることが好ましい。

【0032】

第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法においては、基板2上に成膜

したCu膜4、11をエッチングして所定パターンのゲート電極5、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16a、16bを形成する際に、エッチング剤としてペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなるものを用いることにより、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜4、11をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化が少なく、Cu膜4、11の側面のサイドエッチング量が均一で、所望の線幅のゲート電極5、ソース電極12、ドレイン電極14、下部パッド層16a、16bを形成できるので、歩留まりが良好であり、製造工程が簡略で、製造効率を向上できる。従って、かかる構成の第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法によれば、歩留まりの向上によるコストが低い薄膜トランジスタ基板を得ることができる。

【0033】

図5は、本発明の実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法により製造された薄膜トランジスタ基板が備えられた反射型液晶表示装置の一例を示す概略図である。

この反射型液晶表示装置（電子機器）は、液晶層59を挟んで対向する上側および下側のガラス基板51、52の上側ガラス基板51の内面側に上側透明電極層55、上側配向膜57が上側ガラス基板51側から順に設けられ、下側ガラス基板52の内面側に下側透明電極層56、下側配向膜58が下側ガラス基板52側から順に設けられている。

液晶層59は、上側と下側の配向膜57、58間に配設されている。上側ガラス基板51の外面側には上側偏光板60が設けられ、下側ガラス基板52の外面側には下側偏光板61が設けられ、さらに下側偏光板61の外面側に反射板62が、反射膜64の凹凸面65を下側偏光板61側に向けて取り付けられている。反射板62は、例えば、表面にランダムな凹凸面が形成されたポリエステルフィルム63の凹凸面上にAlや銀などからなる金属反射膜64を蒸着等で成膜することにより形成されており、表面にランダムな凹凸面65を有しているものである。

【0034】

この反射型液晶表示装置においては、下側ガラス基板52が上記第一乃至第四

のいずれかの薄膜トランジスタ基板の製造方法に適用して製造された薄膜トランジスタ基板の基板 2、下側透明電極層 56 が ITO 層（画素電極）19 に相当する。

この反射型液晶表示装置によれば、低抵抗配線として銅配線を用いた薄膜トランジスタ基板 1a あるいは銅膜を有する積層配線を用いた薄膜トランジスタ基板 1 が備えられているので、配線抵抗に起因する信号電圧低下や配線遅延が生じにくく、配線が長くなる大面積の表示や配線が細くなる高詳細な表示に最適な表示装置を容易に実現できるという利点がある。

【0035】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

（実験例 1）

エッチング剤として、オキシソ（商品名：アルドリッチ社製、 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ が含まれる水溶液）水溶液と、過硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 水溶液の 2 種類を用意し、各エッチング剤を用いて Cu 膜をエッチングしたときの Cu エッチング速度のモル濃度依存性について以下のようにして調べた。

ガラス基板の表面に膜厚 3000 Å の Cu 膜を形成した試験片を作製し、この試験片をモル濃度を変更したエッチング剤を用いてエッチングしたときのエッチング速度を測定した。その結果を図 6 に示す。

図 6 に示した結果からオキシソからなる実施例のエッチング剤を用いた場合のエッチングレートは、過硫酸アンモニウム水溶液からなる比較例のエッチング剤を用いる場合とほぼ同様のエッチングレートが得られていることから、実施例のエッチング剤は Cu 膜のエッチング剤として使用できることがわかる。

【0036】

（実験例 2）

上記実験例 1 で用いたものと同様のオキシソ水溶液からなる実施例のエッチング剤と、過硫酸アンモニウム水溶液からなる比較例のエッチング剤を用意し、各

エッチング剤を用いて上記試験片をエッチングしたときのCu膜の膜厚分布を調べた。ここでの試験片の表面には、所定のパターン（目標配線幅 $200\ \mu\text{m}$ ）を有するマスクパターンを配置した。結果を図7に示す。図7中、横軸が基板上の膜厚測定位置（ μm ）、縦軸がデプスプロファイル（膜厚）である。図7中、鎖線は比較例のエッチング剤を用いた場合の結果、実線は実施例のエッチング剤を用いた場合の結果である。

図7に示した結果から比較例のエッチング剤を用いる場合、Cu配線以外のところにCu膜が残っており、マスクパターン周辺だけが異常に速くエッチングされ、エッチングが不完全であり、また、得られるCu配線の幅も $160\ \mu\text{m}$ 程度であり、目標配線幅より $40\ \mu\text{m}$ 程度も小さく、パターン細り現象が生じていることがわかる。これに対して実施例のエッチング剤を用いる場合、マスクパターン周辺が異常に速くエッチングされる現象がなく、Cu配線以外の部分にはCu膜がなく、また、得られるCu配線の幅もほぼ $200\ \mu\text{m}$ であり、寸法精度が優れたCu配線が形成されていることがわかる。

【0037】

（実験例3）

0.05mol/l のオキシソル水溶液（ KHSO_5 は 0.1mol/l ）からなる実施例のエッチング剤と、 0.05mol/l 過硫酸アンモニウム水溶液からなる比較例のエッチング剤を用意し、各エッチング剤を用いて上記試験片をエッチングしたときのエッチングレートの経時変化を調べた。結果を図8に示す。図8に示した結果から比較例のエッチング剤を用いる場合、初日から4日あたりまでのエッチングレートの経時変化が激しく、4日以上では経時変化が小さくなっていることがわかる。これに対して実施例のエッチング剤は、初日から17日あたりまでエッチングレートが変化せず、17日以上でも経時変化が小さいことがわかる。

従って実験例1乃至3から、Cu膜のエッチング剤として、オキシソンのようにペルオキシ-硫酸-水素カリウム（ KHSO_5 ）を含むようなエッチング剤を用いると、エッチングレートの経時変化がなく、Cu膜のサイドエッチング量を均一とすることができるので、所望の線幅の銅配線を容易に得ることができること

がわかる。

【0038】

(実験例4)

厚さ500オングストロームの各種の下地膜(Cr膜、Ti膜、Mo膜、W膜、TiN膜)上に1000オングストロームのCu膜を形成した積層膜を形成したガラス基板を0.05Mオキソン水溶液からなる実施例のエッチング剤(KHSO_5 は0.1mol/l)に0.5時間浸漬したときの下地金属膜のエッチング選択性について調べた。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

評価項目 Cuの下地膜 エッチング剤	エッチング選択性				
	Cr	Ti	Mo	W	TiN
0.05M オキソン水溶液 (KHSO_5 0.1M)	×	×	△	×	×

×・・・エッチングされない

△・・・80($\text{\AA}/\text{min}$)

【0040】

表1に示した結果からエッチング剤として0.05Mオキソン水溶液を用いる場合、Cr膜とCu膜との積層膜のCr膜、Ti膜とCu膜との積層膜のTi膜、W膜とCu膜との積層膜のW膜、TiN膜とCu膜との積層膜のTiN膜のいずれもエッチングされていないことがわかる。また、Mo膜とCu膜との積層膜の場合、Mo膜が80オングストローム/分でエッチングされることが分かった。なお、3000オングストロームのCu膜を用いた時、いずれの積層膜もCu膜は、1600オングストローム/分でエッチングされた。

【0041】

【発明の効果】

以上詳細に説明した通り本発明の銅のエッチング剤は、ペルオキソー硫酸一水素カリウムを含有する水溶液からなるものであるもので、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化がなく、Cu膜のサイドエッチング量が均一であるので、所望の線幅の銅配線を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子機器用基板の製造方法の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を工程順に示した概略図である。

【図2】 本発明の電子機器用基板の製造方法の第一実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法を工程順に示した概略図である。

【図3】 本発明の第一実施形態の電子機器用基板の製造方法により得られた薄膜トランジスタ基板の部分断面図である。

【図4】 本発明の第四実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法により製造された薄膜トランジスタ基板の部分断面図である。

【図5】 本発明の第一乃至第四のいずれかの実施形態の薄膜トランジスタ基板により製造された薄膜トランジスタ基板を有する反射型液晶表示装置の一例を示す概略図である。

【図6】 実施例と比較例のエッチング剤を用いてCu膜をエッチングしたときのCuエッチング速度のモル濃度依存性を示す図である。

【図7】 実施例と比較例のエッチング剤を用いてCu膜をエッチングしたときのCu膜の膜厚分布を示す図である。

【図8】 実施例と比較例のエッチング剤を用いてCu膜をエッチングしたときのエッチングレートの経時変化を示す図である。

【図9】 一般的な薄膜トランジスタ型液晶表示装置の薄膜トランジスタ部分を示す概略図である。

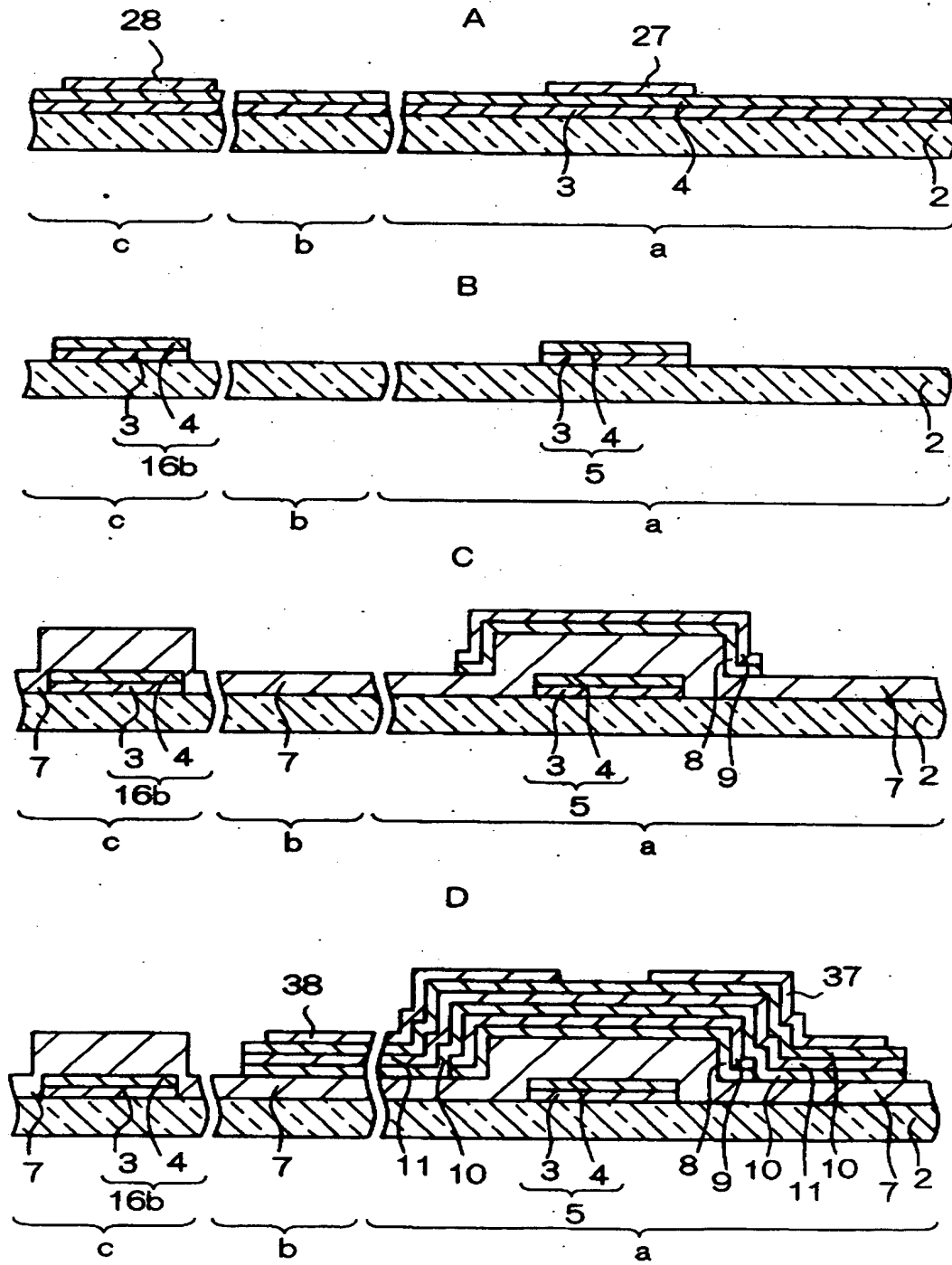
【図10】 従来の電子機器用基板の製造方法を工程順に示した概略図である。

【符号の説明】

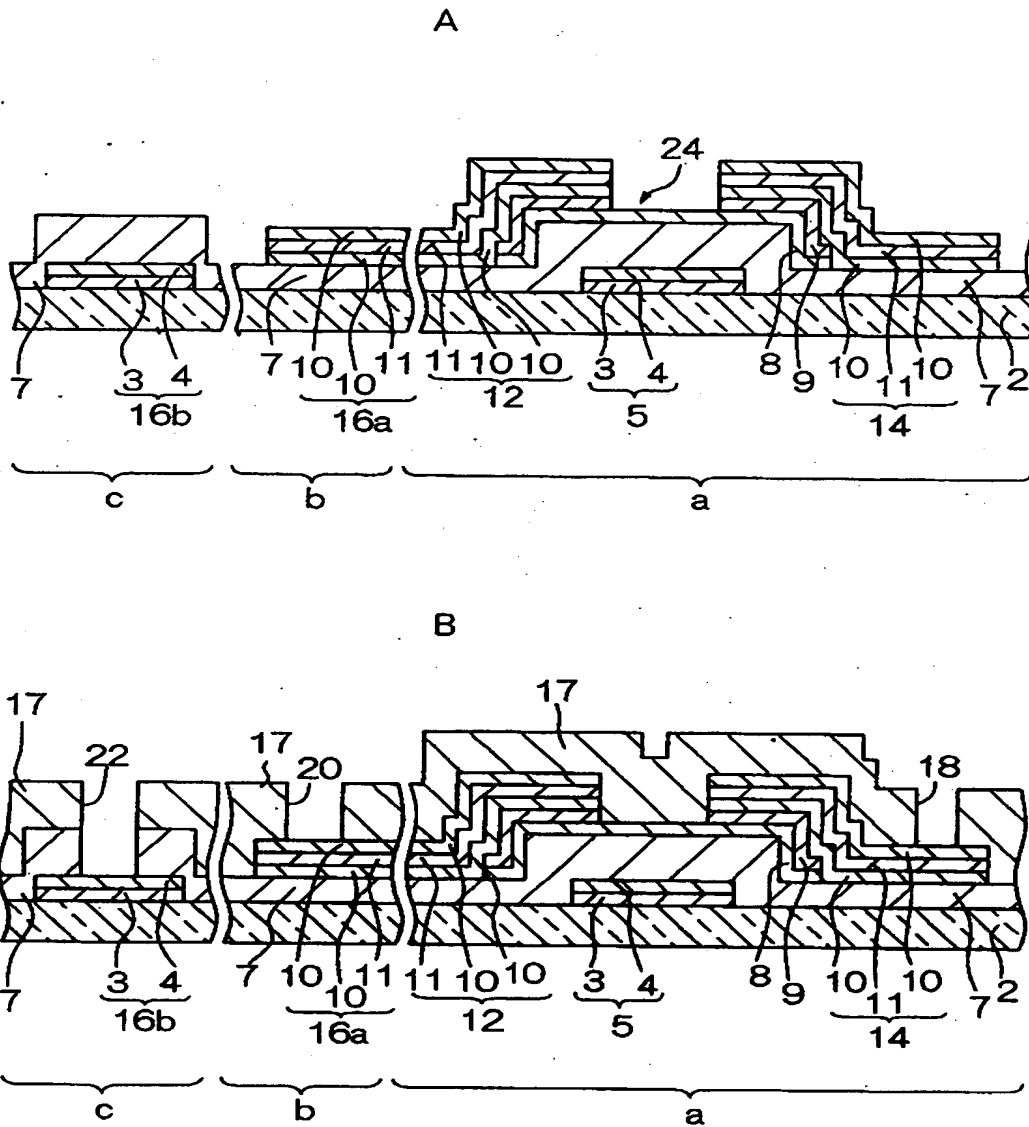
1、1 a・・・薄膜トランジスタ基板（電子機器用基板）、2・・・基板（基体）、3・・・Ti膜又はTi合金膜、4・・・Cu膜、5・・・ゲート電極（積層配線）、10・・・Ti膜又はTi合金膜、11・・・Cu膜、12・・・ソース電極（積層配線）、14・・・ドレイン電極（積層配線）、16 a、16 b・・・下部パッド層（積層配線）、27、28・・・マスクパターン（マスク）、37、38・・・マスクパターン（マスク）、52・・・ガラス基板。

【書類名】 図面

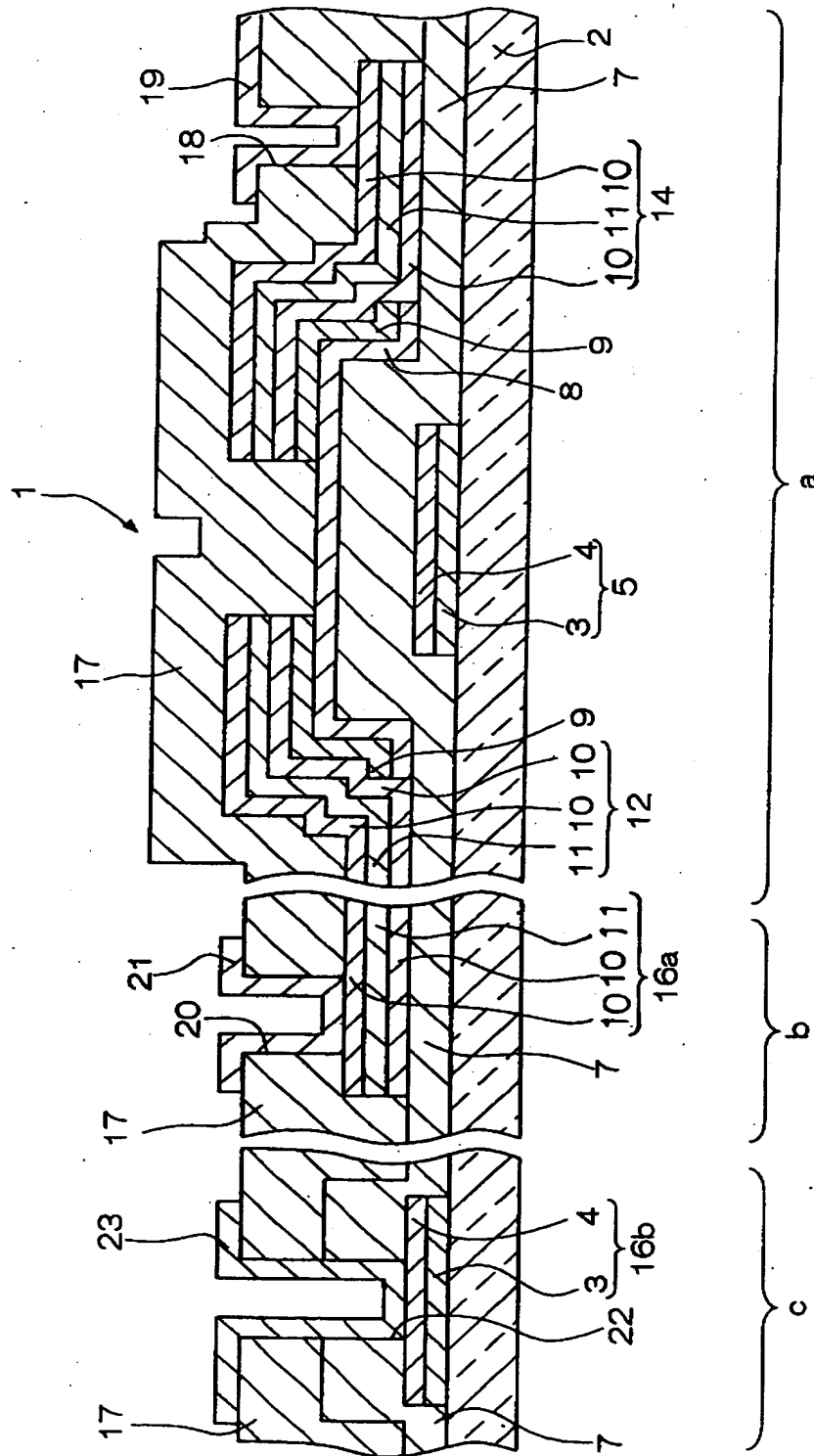
【図 1】



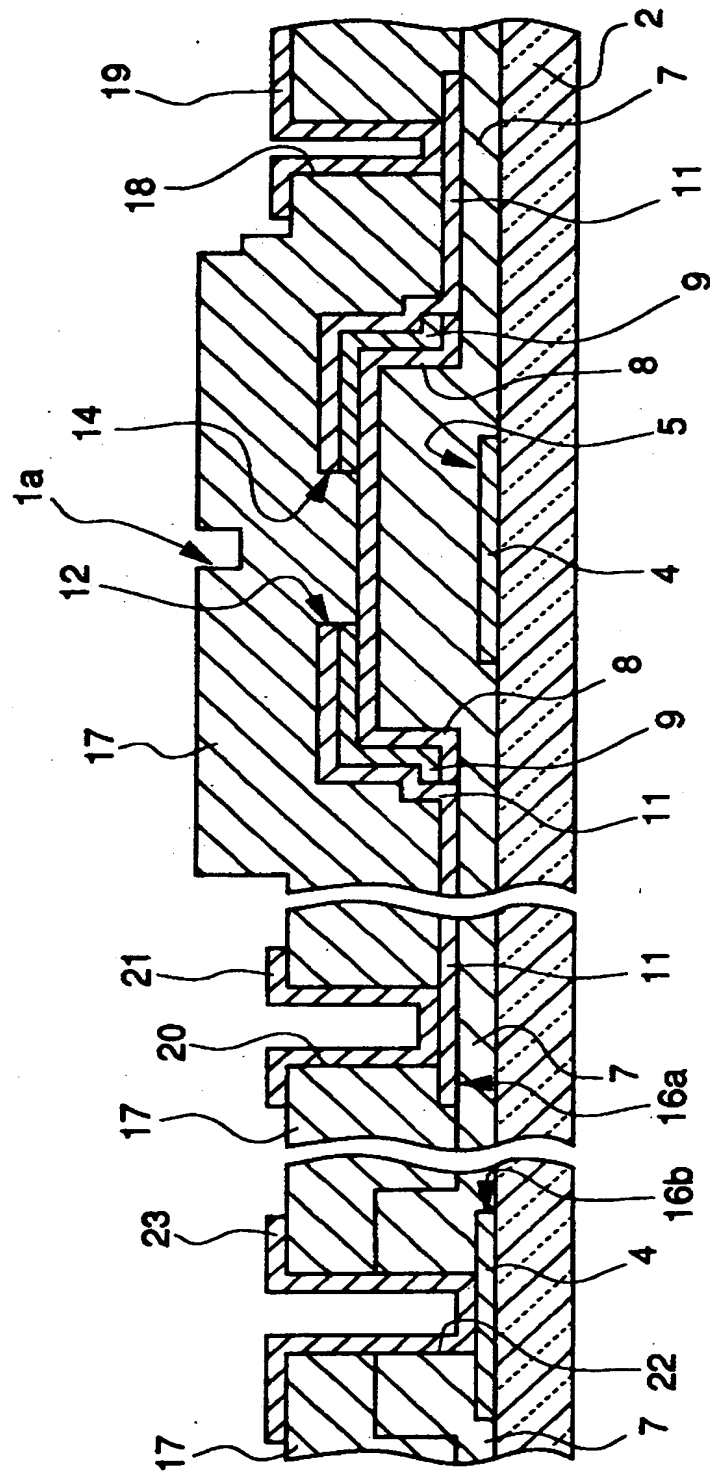
【図 2】



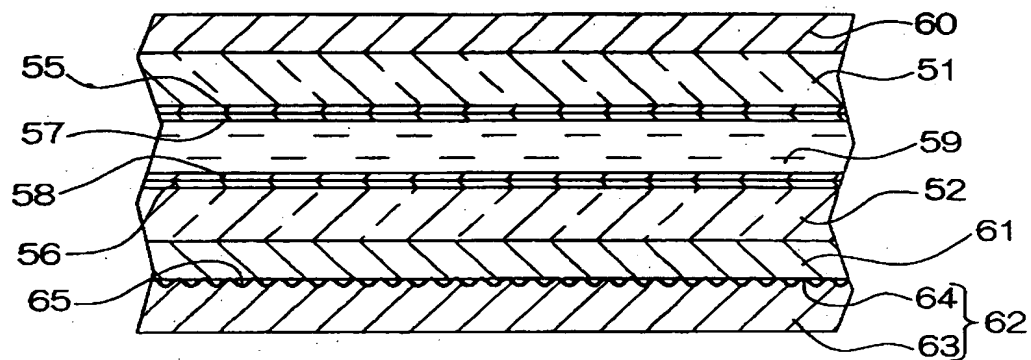
【図 3】



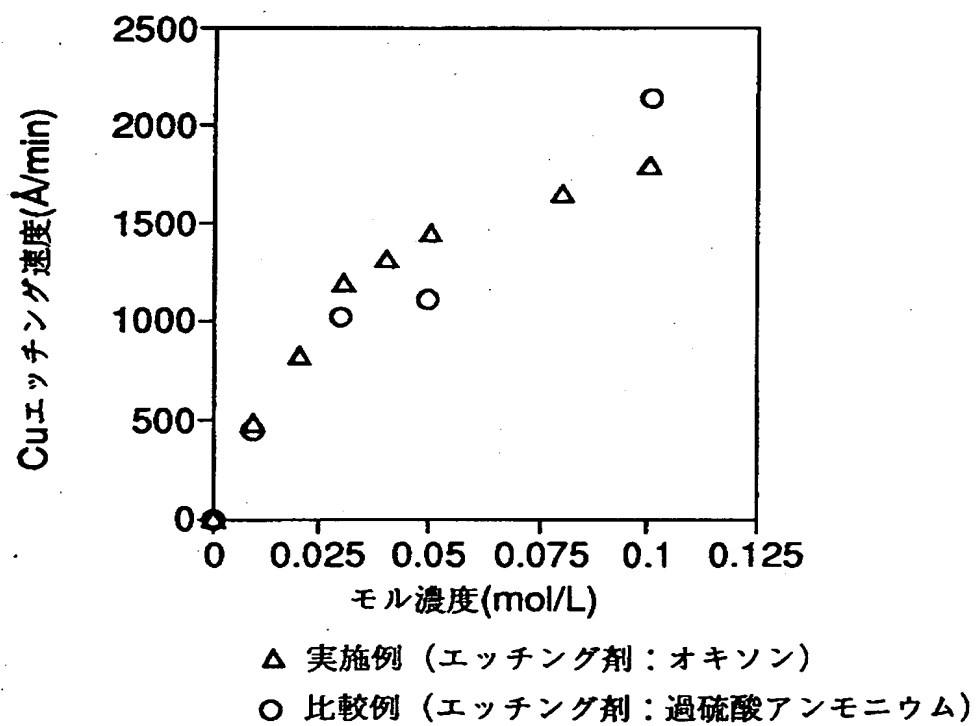
【図 4】



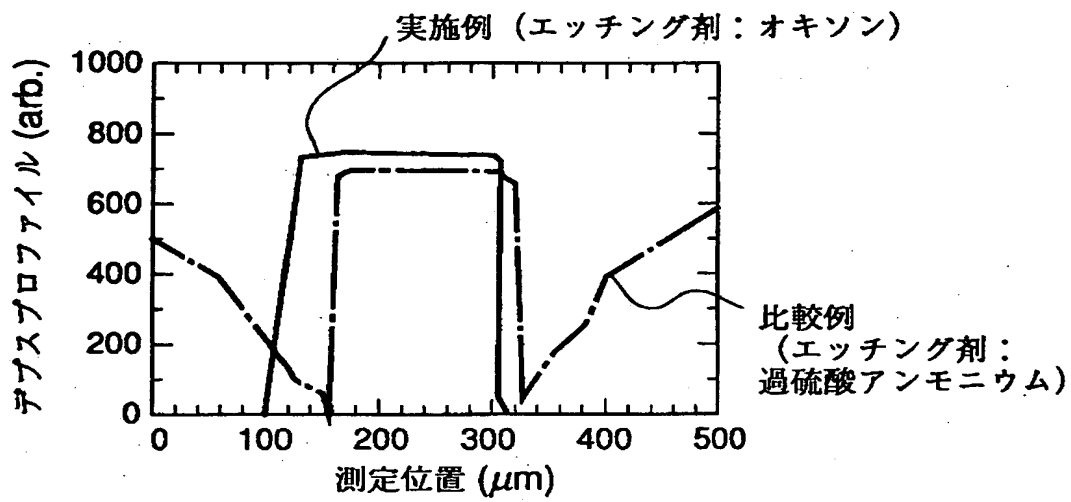
【図5】



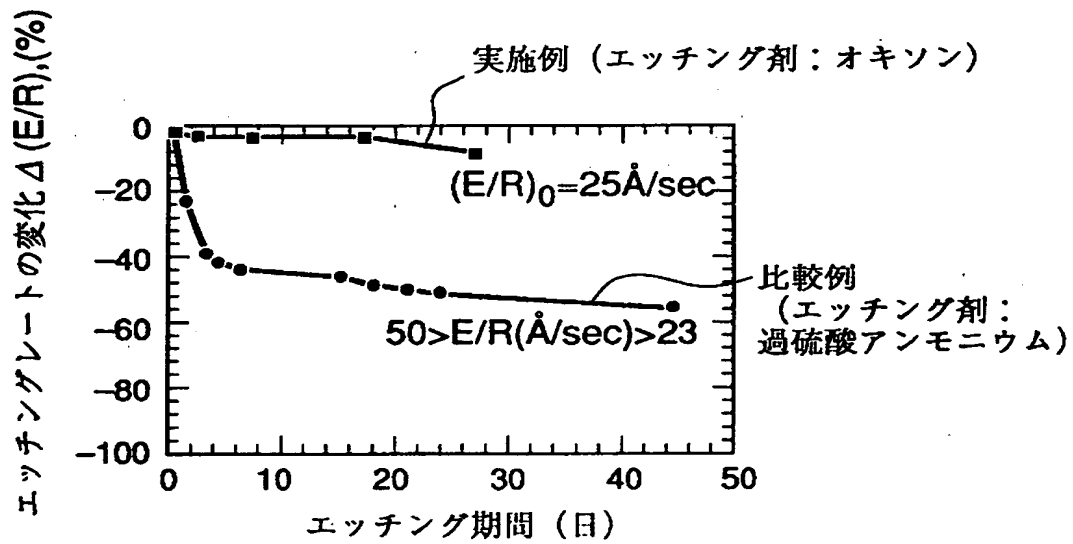
【図6】



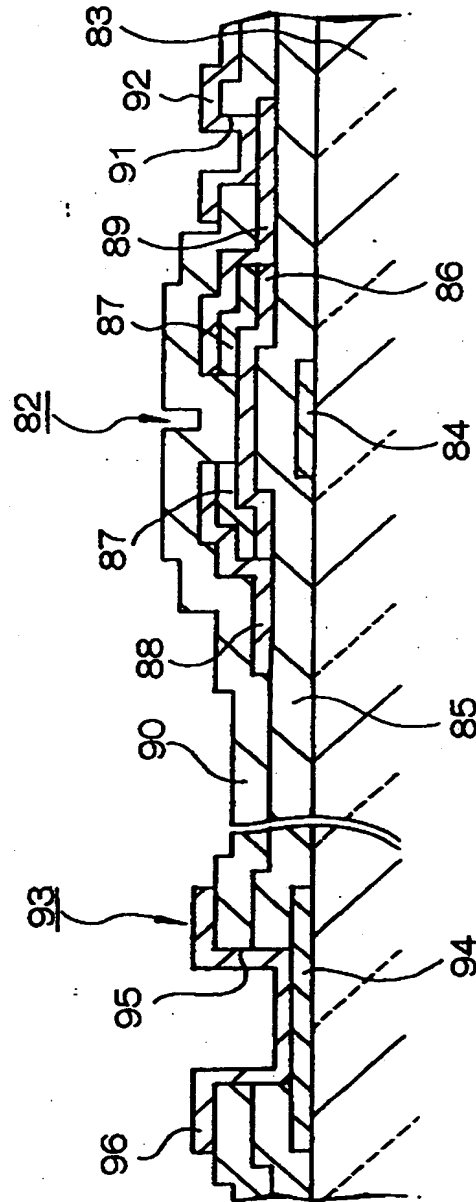
【図 7】



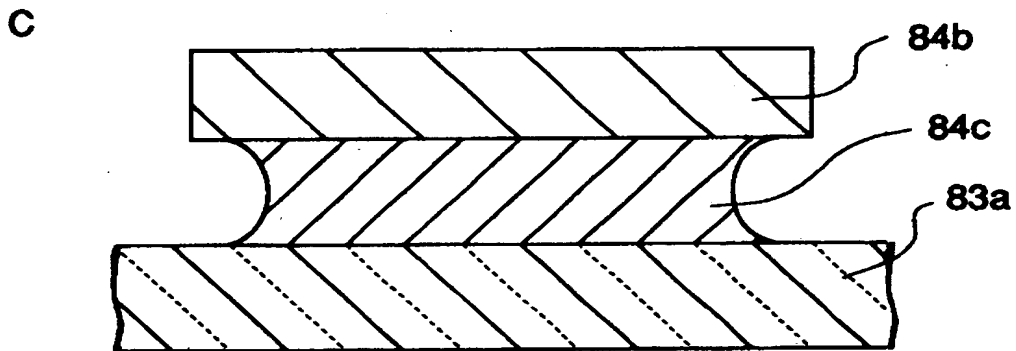
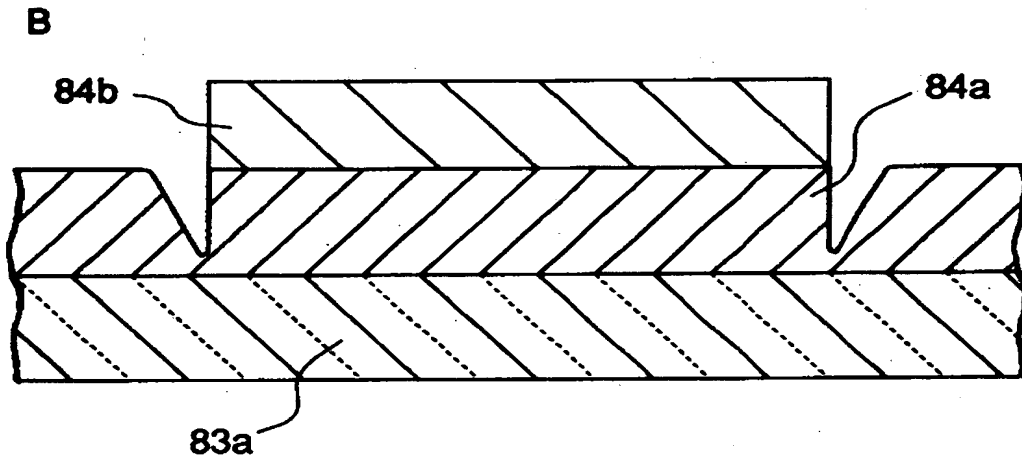
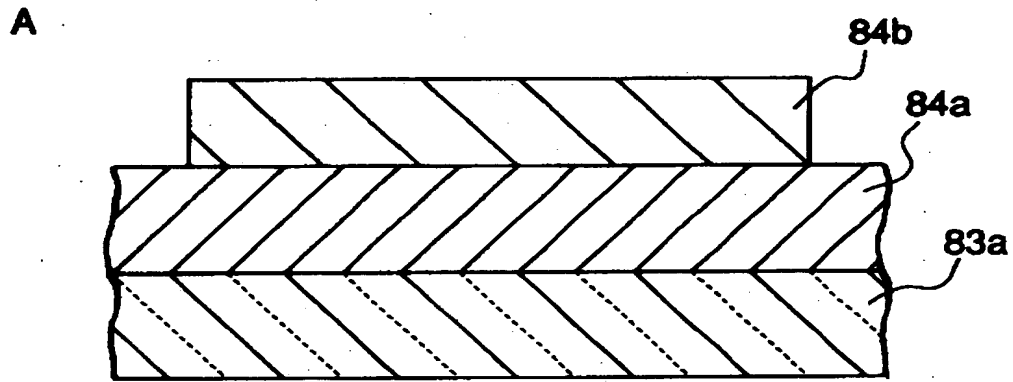
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低抵抗のCu膜を配線材料として用いる場合に、静止による浸漬法という簡易なケミカルエッチング法でCu膜をエッチングでき、しかもエッチングレートの経時変化が少なく、Cu膜のサイドエッチング量のバラツキに起因するパターン細り現象が生じるのを防止できるエッチング剤の提供。

【解決手段】 ペルオキソー硫酸－水素カリウムとフッ酸を含有する水溶液からなるエッチング剤。基体2上にTi膜又はTi合金3とCu膜4とを順次成膜した積層膜の表面に所定パターンのマスク27、28を形成し、上記の構成のエッチング剤を用いて上記積層膜をエッチングして上記所定パターンのゲート電極5（積層配線）、下部パッド層（積層配線）16bを形成する薄膜トランジスタ基板の製造方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第173431号
受付番号	59900586969
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 6月22日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	395003523
【住所又は居所】	宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地
【氏名又は名称】	株式会社フロンテック

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106493
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	松富 豊
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100100077
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	大場 充

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[395003523]

1. 変更年月日 1995年 2月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地

氏 名 株式会社フロンテック